

#### PATENT APPLICATION

# IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q79007

Koichi KAWAMURA, et al.

Appln. No.: 10/735,769

Group Art Unit: 1756

Confirmation No.: 3973

Examiner: NOT YET ASSIGNED

Filed: December 16, 2003

For:

PATTERN FORMING METHOD AND SUBSTANCE ADHERENCE PATTERN MATERIAL

## SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which claims to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

Registration No. 23,063

SUGHRUE MION, PLLC

Telephone: (202) 293-7060

Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures:

Japan 2002-364984

Japan 2003-053366

Japan 2003-055919

Japan 2003-412953

Date: May 3, 2004



Inventor: Koichi KAWAMUKA, et al. Title: PATTERN FORMING METHOD AND SUBSTANCE ADHERENCE PATTERN MATERIAL

Filed: December 16, 2003 Serial No.: 10/735,769 Sughrue Ref. No.: Q79007 Sughrue Telephone No.: 202-293-7060

# **OFFICE**

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年 3 月 3 日

出 願番 Application Number:

特願2003-055919

[ST. 10/C]:

[P2003-055919]

出 人 Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 9月19日



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04444

【提出日】 平成15年 3月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02F 1/13

G02F 1/15

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイル

ム株式会社内

【氏名】 川村 浩一

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイル

ム株式会社内

【氏名】 加納 丈嘉

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】

100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】

03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】

100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】

03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

. . . . . . .

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性パターン形成方法、及び導電性パターン材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する工程と、該領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成させる工程と、該グラフトポリマーに導電性材料を吸着させる工程と、を有することを特徴とする導電性パターン形成方法。

【請求項2】 基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成し、該領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成させた後、該グラフトポリマーに導電性材料を吸着させてなることを特徴とする導電性パターン材料

## 【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1]$ 

【発明の属する技術分野】

本発明は、導電性パターン形成方法、及び導電性パターン材料に関し、より詳細には、耐久性及び導電安定性に優れた導電性パターンを形成可能な導電性パターン形成方法、及びそれを用いて作製された導電性パターン材料に関する。

 $[0\ 0\ 0\ 2]$ 

#### 【従来の技術】

従来、種々の導電性パターン材料が配線基板の形成などに使用されている(例えば、非特許文献1参照。)。これらの代表的なものは、絶縁体上に真空蒸着などの公知の方法により形成された薄膜の導電性材料を設け、それをレジスト処理し、パターン露光により予め作製したレジストの一部を除去し、その後、エッチング処理を行なって所望のパターンを形成する方法が知られている。しかし、このような方法は、少なくとも4つの工程を必要とし、ウエットエッチング処理を行う場合には、その廃液の処理工程も必要となるため、複雑な工程を採らざるを得なかった。また、他のパターン形成方法としては、フォトレジストを用いた導電性パターン材料の形成方法なども知られている。この方法は、フォトレジストポリマーを塗布したり、ドライフィルム上のフォトレジストを貼付した基材を、

2/

任意のフォトマスクを介してUV露光し、格子状などのパターンを形成する方法 であり、高い導電性を必要とする電磁波シールドの形成に有用である。

## [0003]

近年、マイクロマシンの開発の進行や超LSIの一層の小型化に伴い、これらの配線構造もナノ単位の微細なものを要求されるようになってきている。しかし、従来の金属エッチングでは微細化に限界があり、また、細線部の加工中の断線なども懸念される。このため、配向が制御された緻密なパターンを形成する方法が望まれていた。

## [0004]

一方、近年、導電性パターン材料として、ディジタル化されたデーターからマスクなどを介さずに、直接パターン形成する方法が注目され、種々提案されてきている(例えば、特許文献 1 参照。)。

このようなデジタル化されたパターン形成方法を利用すれば、微細なパターンが任意に形成されることが期待される。このような方法のひとつとして、自己組織化単分子膜を用いる方法が挙げられる。これは、界面活性分子を含む有機溶剤に基板を浸漬したときに自発的に形成される分子集合体を利用するものである。例えば、有機シラン化合物とSiO2、Al2O3、基板との組合せや、アルコールやアミンと白金基板との組合せが挙げられ、光リソグラフィー法などによるパターン形成が可能である。このような単分子膜は微細パターンの形成を可能とするが、限られた基板と材料との組み合わせを用いる必要があるために、実際の応用への展開が困難であり、実用に適する微細配線のパターン形成技術は未だ確立されていないのが現状である。

## [0005]

さらに、軽量、フレキシブル、環境対応という観点から、導電性ポリマーのパターンを使用した有機トランジスターなどの研究がされてきている。このような有機材料を用いた支持体の特徴としては、軽く、薄く、柔軟性があり、大きな面積の素子を容易に(室温での印刷と同様の技術などで)作製できるところにある。これらの特徴を、新しく開発されつつある有機半導体の電気特性及び光特性と組み合わせることにより、現在の情報技術において最も必要とされている情報パ

ーソナル化のための技術、例えば、簡単な情報処理機能と人に優しい入出力機能 とを持つウェアラブル携帯端末などを作る技術に、新しい展開を生み出すことが 期待できる。

## [0006]

しかし、上記したいずれの技術も、耐久性、導電安定性、大面積化、製造適正 のなどの実用な観点からの要求を充足するものではなかった。

## [0007]

# 【特許文献1】

特開2002-324966号公報

## 【非特許文献1】

英一太 著、「プリント配線板の製造技術」、シーエムシー出版、 2001年

## [0008]

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における問題点を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。

即ち、本発明の目的は、耐久性及び導電安定性に優れ、断線がなく微細で均一な膜厚の配線(回路)を、容易に形成することが可能な導電性パターン形成方法、及びそれを用いて作製された導電性パターン材料を提供することにある。

## [0009]

#### 【課題を解決するための手段】

上記課題は、以下の手段により解決することができる。

即ち、本発明の導電性パターン形成方法は、基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する工程と、該領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成させる工程と、該グラフトポリマーに導電性材料を吸着させる工程と、を有することを特徴とする。

## [0010]

本発明の導電性パターン材料は、基板表面に重合開始能を有する領域を画像様 に形成し、該領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成させ た後、該グラフトポリマーに導電性材料を吸着させてなることを特徴とする。

## $[0\ 0\ 1\ 1]$

本発明に係るグラフトポリマー(以下、単に「グラフトポリマー」と称する場合がある。)は、原子移動ラジカル重合を用いて重合されることを特徴とする。 また、該グラフトポリマーは極性基を有することが好ましく、グラフトポリマーの側鎖に極性基を有することがより好ましい。また、極性基としてはイオンに解離しうるイオン性基が特に好ましい。

## $[0\ 0\ 1\ 2\ ]$

前記グラフトポリマーは、ポリマーの片末端で基板と化学結合で結合している ために、基板と極めて強く固定化されており、また、ポリマーの片末端のみが基 板に固定されているために、ポリマーの動きに対する束縛が小さく極めて高い運 動性を有する。

このため、本発明においては、グラフトポリマーが有する上述した基本的な性質と、グラフトポリマー中の極性基が発揮する強い相互作用力とに起因して、グラフトポリマーに導電性材料を吸着させると力学的に強い(耐久性に優れた)導電性パターンを形成しうる。

このような作用を生じさせる機構については明確ではないが、グラフトポリマーが有する極性基と導電性素材が有する極性基との強い相互作用、及び、グラフトポリマーの自由な運動性とに起因して、導電性材料の周囲に効果的にグラフトポリマーの極性基が配位し、より効率的な相互作用が可能になったものと推測される。

#### [0013]

また、本発明においては、パターン状(画像様)の領域にグラフトポリマーを 生成させ、パターンに応じて導電性材料を吸着させた場合に、パターン部分に対 する導電性材料の吸着力が非パターン部分に比べて非常に強いため、所望する範 囲以外に吸着した僅かの導電性材料を、洗浄操作により完全に取り除くことがで きる。その結果、断線がなく微細で均一な膜厚の配線(回路)を選択的に形成し うるものと推測される。

## [0014]

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

## [導電性パターン形成方法]

本発明の導電性パターン形成方法は、(a) 基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する工程、(b) 該重合開始能を有する領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成させる工程、及び、(c) 該グラフトポリマーに導電性材料を吸着させる工程、の少なくとも3工程を有する。

以下、これらの工程について順次説明する。

## [0015]

# [(a) 基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する工程]

本発明の導電性パターン形成方法における、「基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する工程」としては、特に制限はなく、文献公知のいずれの方法を用いてもよい。なお、本発明において「重合開始能を有する領域」とは、「重合開始能を有する開始剤が、画像様に固定化されて存在する領域」であることを意味し、字義通り、「基板上に画像様に開始剤を固定化した領域」であることに加え、後述するように、「基板上に全面に亘り固定化された開始剤の重合開始能を失活させることにより、結果として重合開始能を有する開始剤が画像様に存在する領域」をも包含する。

#### $[0\ 0\ 1\ 6]$

具体的には、例えば、基板上に微細加工用のフォトレジスト材料を用い、画像様に露光し、現像してレジストを除去した後、基板結合性の末端基を有する重合開始剤(以下、単に「重合開始剤」と称する場合がある。)で処理することにより、現出した基板表面に画像様に重合開始剤を固定化する方法、特開2002-283530号公報に記載のように、表面に凸状パターンを有する版を使用し、これに基板結合性末端基を有する開始剤を付着させ、基板表面に転写して、凸状パターンに対応する領域のみに開始剤を固定化する方法などが挙げられる。また、基板表面の全面に亘って開始剤を固定させ、それに画像様露光を行なって露光領域の開始剤の重合開始能を失活させることにより、結果的に未露光領域のみに活性を有する開始剤を固定化する方法を適用することができる。特に、操作の簡

便性及び大面積適用性の観点からは、最後に挙げた開始剤を失活させる方法が好ましい。

## [0017]

即ち、本発明に係る(a)基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する工程の好ましい態様として具体的には、(a -1)基板表面に全面に亘って開始剤を固定化するプロセス、及び、(a -2)固定化した開始剤に画像様にエネルギーを付与して、エネルギー付与領域における開始剤を失活させ、エネルギー付与領域/未付与領域で、失活された開始剤と失活されていない開始剤のパターンを形成するプロセス、を含む態様が挙げられる。

## [0018]

このような基材表面に活性を有する重合開始剤を局所的に固定化する方法としては、例えば、特開平11-263819号公報において、重合開始剤であるスルホニルクロリドを固体表面に固定化したのち、光でこれを失活させる方法が提案されている。しかし、同公報に記載の開始剤であるスルホニルクロリドは空気中の水分で分解し、徐々に失活するため、実用上使用に耐えるものではなかった。本発明者らは、パターン形成方法への適用に好適な開始剤を種々検討した結果、経時安定性の高い $\alpha$ -ハロゲン化エステルが、光により分解して開始能を失う(失活する)物性を有しており、これを開始剤として用いることで、実用的なパターン形成が可能となることを見出し、本発明に至ったものである。

## [0019]

以下、この工程を実施するための具体的な方法を例を挙げて説明するが、本発 明の内容は以下に記載のプロセスに限定されることはない。

#### [0020]

## (基板)

本発明に適用し得る基板としては、ガラス板、シリコン板、アルミ板、ステンレス板などの無機物質からなる基板、及び高分子などの有機物質からなる基板のいずれも用いることができる。

無機物質からなる基板としては、上記例示したものの他に、金、銀、亜鉛、銅等などの金属板、及びITO、酸化錫、アルミナ、酸化チタン、などの金属酸化

物を表面に設けた基板なども使用することができる。

また、高分子基板としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、 二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂などから選択された樹脂材料製の基板を使用することができる。

また、これらの高分子基板を用いる場合、基板と、反応性の官能基を有する開始剤と、の結合性を向上するために、コロナ処理、プラズマ処理などで基板表面に水酸基、カルボキシル基などの官能基を導入してもよい。

## [0021]

## (重合開始剤)

開始剤としては、露光により重合を開始する部分(以下、適宜「開始部位」と称する。)、及び、基板と結合しうる部分(以下、適宜「結合部位」と称する。)を同一分子内に有する化合物であれば、公知のいずれのものも使用することができる。例えば、以下のものを例として挙げることができる。

## [0022]

開始部位としては、一般に、有機ハロゲン化物(例えば、α位にハロゲンを有するエステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)又は、ハロゲン化スルホニル化合物等を部分構造として導入する。また、開始剤として同様の機能を有するものであれば、ハロゲンの代わりになる基、例えば、ジアゾニウム基、アジド基、アゾ基、スルホニウム基、オキソニウム基などを有する化合物を用いても構わない。

開始部位として導入されうる化合物として具体的には、以下に例示するような 一般式 $(1) \sim (7)$ で表される化合物が挙げられる。

## [0023]

$$C_6H_5-CH_2X$$
,  $C_6H_5-C$  (H) (X)  $CH_3$  (1)

$$C_6H_5-C$$
 (X) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2)

(一般式(1)及び(2)中、C6H5はフェニル基を、Xは塩素原子、臭素原子

、又はヨウ素原子を表す)。

## [0024]

$$R^{1}-C$$
 (H) (X)  $-CO_{2}R^{2}$  (3)

$$R^{1}-C (CH_{3}) (X) -CO_{2}R^{2}$$
 (4)

$$R^{1}-C$$
 (H) (X)  $-C$  (O)  $R^{2}$  (5)

$$R^{1}-C (CH_{3}) (X) -C (O) R^{2}$$
 (6)

(一般式(3)~(6)中、 $R^{1}$ 及び $R^{2}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数 1~20のアルキル基、炭素数 6~20のアリール基、又は、炭素数 7~20のアラルキル基を表す。Xは、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す)。

## [0025]

$$R^{1}-C_{6}H_{4}-SO_{2}X$$
 (7)

(-般式(7)中、 $R^{1}$ 及びXは、前記した $R^{1}$ 及びXと同義である)。

## [0026]

上記の開始剤の開始部位として特に好ましいものは、経時安定性の観点から、 α-ハロゲンエステル化合物である。

#### [0027]

また、開始剤中に存在する結合部位、即ち、基板結合基(基板と結合しうる官能基)としては、チオール基、ジスルフィド基、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。これらのうち特に好ましい基板結合基としてはチオール基、架橋性シリル基が挙げられる

#### [0028]

開始部位と結合部位とを有する開始剤の具体例としては、例えば、下記一般式(8)に示す構造を有する化合物が例示される。

$$R^4R^5C$$
 (X)  $-R^6-R^7-C$  (H) (R<sup>3</sup>)  $CH_2-C$ 

[Si 
$$(R^9)_{2-b}(Y)_{b}O]_{m}-Si(R^{10})_{3-a}(Y)_{a}$$
 (8)

(一般式(8)中、R $^3$ 、R $^4$ 、R $^5$ 、R $^6$ 及びR $^7$ は前記したR $^1$ 及びR $^2$ と同義であり、Xは前記したXと同義である。R $^9$ 及びR $^{10}$ は、各々独立に、炭素数 $^1$  ~ 20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、又は(R $^1$ ) $^3$ SiO-(ここ

で、R'は、炭素数 $1\sim 20$ の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であっても、異なっていてもよい。)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^9$ 又は $R^{10}$ が2個以上存在するときは、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。

Yは、水酸基、ハロゲン原子、又は加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。

aは0、1、2、又は3の整数を表し、bは0、1又は2の整数を表し、mは $0\sim1$ 9の整数を表す。但し、a+mb $\geq1$ であることを満足するものとする。

## [0029]

上記一般式(8)で表される化合物としては、以下に例示する一般式(8-1)  $\sim$  (8-7) で表される化合物が好ましい。

$$X C H_2 C (O) O (C H_2) _n S i (O C H_3) _3$$
 (8-1)

$$CH_3C (H) (X) C (O) O (CH_2) {}_{n}S i (OCH_3) {}_{3}$$
 (8-2)

$$(CH_3)_{2}C(X)C(O)O(CH_2)_{n}Si(OCH_3)_{3}$$
 (8-3)

$$(CH_3)_{2}C(X)C(O)O(CH_2)_{n}SiCI_3$$
 (8-4)

$$X C H_2 C (O) O (C H_2) {}_{n}S i C I_3$$
 (8-5)

 $CH_3C$  (H) (X) C (O) O (CH<sub>2</sub>)  $_nS$  i (CH<sub>3</sub>) (OCH<sub>3</sub>)  $_2$  (8-6)

$$(CH_3)_{2}C(X)C(O)O(CH_2)_{n}SiCl_3$$
 (8-7)

(一般式 (8-1) ~ (8-7) 中、X は塩素原子、臭素原子、X はヨウ素原子を表し、X は X の整数を表す)。

# [0030]

開始部位と結合部位とを有する開始剤の他の具体的な例としては、さらに、下記一般式(9)で示される構造を有する化合物が挙げられる。

$$(R^{10})_{3-a} (Y)_a S i - [OS i (R^9)_{2-b} (Y)_b]_m -$$

$$CH_2-C$$
 (H) (R<sup>3</sup>)  $-R^{11}-C$  (R<sup>4</sup>) (X)  $-R^8-R^5$  (9)

(-般式(9)中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、a、b、m、X、及びYは、前記したものと同義である。)

## [0031]

一般式 (9) で表される化合物としては、以下に例示する一般式 (9-1) ~ (9-6) で表される化合物が好ましい。

$$(CH_3O)_3S i CH_2CH_2C (H) (X) C_6H_5$$
 (9-1)

$$C 1_3 S i C H_2 C H_2 C (H) (X) C_6 H_5$$
 (9-2)

$$C 1_3 S i (C H_2) _2 C (H) (X) - C O_2 R$$
 (9-3)

$$(CH_3O)_2 (CH_3)_3 Si_1 (CH_2)_2 C(H)_1 (X)_1 - CO_2 R$$
 (9-4)

$$(CH_3O)_3Si_(CH_2)_3C_(H)_(X) - CO_2R_(9-5)$$

$$(CH_3O)_2 (CH_3)_3 C (H)_3 (X)_{-CO_2R}$$
 (9-6)

(一般式  $(9-1) \sim (9-6)$  中、X は塩素、臭素、Y はヨウ素を表し、Y は 炭素数  $1 \sim 20$  のアルキル基、アリール基、Y は、Y フルキル基を表す)。

## [0032]

次に、この工程の好ましい態様である〔(a-1)基板表面に開始剤を固定化するプロセス、及び、(a-2)固定化した開始剤に画像様にエネルギーを付与して、エネルギー付与領域における開始剤を失活させ、エネルギー付与領域/未付与領域で、失活された開始剤と失活されていない開始剤のパターンを形成するプロセスを含む工程〕について説明する。

ここで、(a-1)基板表面に開始剤を固定化するプロセスにおける開始剤及びそれを基板結合基により基板表面に固定化するプロセスは、前記したものと同様である。次に、この固定化した開始剤をパターン露光する方法について述べる

#### [0033]

本発明において、画像様にエネルギーを付与する方法には特に制限はなく、開始部分を分解させ、重合開始能を失活させ得るエネルギーを付与できる方法であれば、露光、加熱のいずれの方法も使用できるが、コスト、装置の簡易性の観点からは活性光線を照射する方法が好ましい。

画像様のエネルギー付与に活性光線の照射を適用する場合、デジタルデータに 基づく走査露光、リスフィルムを用いたパターン露光のいずれも使用することが できる。 画像形成に用いるエネルギー付与方法としては、画像様に加熱する方法、及び、露光等の輻射線照射により書き込みを行う方法が挙げられる。具体的な手段としては、例えば、赤外線レーザ、紫外線ランプ、可視光線などによる光照射、γ線などの電子線照射、サーマルヘッドによる加熱などが適用可能である。輻射線照射に用いられる光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。また、g線、i線、DeepーUV光、高密度エネルギービーム(レーザービーム)も使用される。

## [0034]

〔(b) 重合開始能を有する領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成させる工程〕

原子移動ラジカル重合法を用いたグラフトポリマーのパターン形成方法はすで に公知であり、これらの方法が本発明にも適用できる。

例えば、特開平11-263819号公報には、単分子累積で開始剤を基板固定化した後に、光照射により、所定のパターンで区分された領域での重合開始基の不活性化を行い、次いで、原子移動ラジカル重合法を用いて活性を維持している重合開始基が存在する領域のみにグラフト重合するグラフト表面固体の製造方法が示されている。また、「Macromolecules」 2000年、33巻、597ページには、マイクロコンタクトプリンティングを用いて開始剤を画像様に付着させ、原子移動ラジカル重合を起こさせる方法が記載されている。

これらは、いずれもグラフトパターンの形成を目的としたものであり、生じたパターンを利用して導電性パターン材料として利用することは示唆されてはいない。本発明者らは、このパターン形成方法を、本発明の如き導電性パターン形成方法に好適に適用しうることを見出したものである。

## [0035]

なお、本発明の導電性パターン形成方法は、グラフトポリマーの高い物質吸着能と、原子移動ラジカル重合法を用いて得られたグラフトポリマーの均一分子量とに着目して提案されたものである。即ち、得られたパターンに導電性材料を吸着させることにより、耐久性及び導電安定性に優れ、断線のない微細で均質な配

線(回路)を、基板上の所望の領域のみに簡便な操作で形成しうるという知見に 基づくものである。

## [0036]

(グラフト重合に用いられるモノマー)

本発明において使用されるモノマーとしては、極性基を有するモノマーが好ま しい。特に、側鎖に親水性基を有するモノマーが、粒子を強固に密着させること ができるため好ましい。

親水性のモノマーとしては、公知のモノマーをいずれも使用することができる。特に好ましい親水性モノマーとしては、以下のモノマーが挙げられ、これらを 重合させて、親水性グラフトポリマーが形成される。

## [0037]

#### -親水性モノマー-

本発明に好適に用いられる親水性モノマーとしては、(メタ)アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩;イタコン酸若しくはアルカリ金属塩及びアミン塩;2ーヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、Nーモノメチロール(メタ)アクリルアミド、Nージメチロール(メタ)アクリルアミド、Nージメチロール(メタ)アクリルアミドなどのアミド系モノマー。アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩;3ービニルプロピオン酸及びそのアルカリ金属塩及びアミン塩;ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩;ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどのエチレングリコール系モノマー;2ースルホエチル(メタ)アクリレート、2ーアクリルアミドー2ーメチルプロバンスルホン酸、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、及びそれらの塩;2ートリメチルアンモニウムエチルアクリレートクロライドなどの4級アンモニウム基を有するモノマー;などが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではないことは明らかである。

これらの中、特に好ましい親水性モノマーとしては、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、アンモニウム基などのイオン性基、若しくはイオンに解離しうるイオン性基がとくに好ましい。

# [0038]

## (グラフト重合する方法)

本発明においては、グラフトポリマーの形成に原子移動ラジカル重合法を適用 することを特徴としている。以下に、原子移動ラジカル重合法について概説する

## [0039]

## -原子移動ラジカル重合法-

通常のラジカル重合は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため、重合体の分子量などの制御は難しいとされるが、「リビングラジカル重合法」を用いれば、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い( $Mw/Mnが1.1\sim1.5程度$ )重合体が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量が自由にコントロールできることが知られている。

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤とし、さらに遷移金属錯体を触媒として、ビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましいものである。

# [0040]

この原子移動ラジカル重合法としては、具体的には、例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.)1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ(Macromolecules)1995年、28巻、7901頁、サイエンス(Science)1996年、272巻、866頁、国際公開第96/30421号パンフレット、国際公開第97/18247号パンフレット、国際公開第98/01480号パンフレット、国際公開第98/40415号パンフレット、あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ(Macromolecules)1995年、28巻、1721頁、特開平9-208616

号公報、特開平8-41117号公報などに記載のものが挙げられる。

また、上記のような有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤として用いる通常の原子移動ラジカル重合以外に、過酸化物のような一般的なフリーラジカル重合の開始剤と銅(II)のような通常の原子移動ラジカル重合触媒の高酸化状態の錯体を組み合わせた「リバース原子移動ラジカル重合」も本発明で言う原子移動ラジカル重合に含まれる。

## [0041]

(原子移動ラジカル重合触媒)

原子移動ラジカル重合において触媒として用いられる遷移金属錯体としては、特に限定されず、国際公開第97/18247号パンフレットに記載されているものが利用可能である。中でも好ましいものとしては、0価の銅、1価の銅、2価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄、及び2価のニッケルの錯体が挙げられる

## [0042]

なかでも、銅の錯体が好ましい。 1 価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。また、 2 価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体(RuCl2(PPh3)3)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、 2 価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体(FeCl2(PPh3)2)、 2 価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体(NiCl2(PPh3)2)、 及び、 2 価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体(NiBr2(PBu3)2)も、触媒として好適である。

## [0043]

触媒として銅化合物を用いる場合、その配位子としては、上記した国際公開第97/18247号パンフレットに記載されている配位子の利用が可能である。特に限定はされないが、アミン系配位子がよく、好ましくは、2,2'ービピリジル及びその誘導体、1,10-フェナントロリン及びその誘導体、トリアルキルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン

、ヘキサメチル(2-アミノエチル)アミン等の脂肪族アミン等の配位子である。本発明においては、これらの内でも、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル(2-アミノエチル)アミン等の脂肪族ポリアミンが好ましい。

上記のような配位子を用いる量は、通常の原子移動ラジカル重合の条件では、 遷移金属の配位座の数と、配位子の配位する基の数から決定され、ほぼ等しくな るように設定されている。例えば、通常、2,2'ービピリジル及びその誘導体 をCuBrに対して加える量はモル比で2倍であり、ペンタメチルジエチレント リアミンの場合はモル比で1倍である。

## [0044]

本発明において、配位子を添加して重合を開始する、及び/又は、配位子を添加して触媒活性を制御する場合は、特に限定はされないが金属原子が配位子に対して過剰になる方が好ましい。配位座と配位する基の比は好ましくは1.2倍以上であり、更に好ましくは1.4倍以上であり、特別に好ましくは2倍以上である。

## [0045]

## (反応溶媒)

本発明において、グラフト重合反応は無溶媒又は各種の溶媒中で行うことができる。上記溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒;ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒;塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒;アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒;メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、nーブチルアルコール、tertーブチルアルコール等のアルコール系溶媒;アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒;酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒;エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒、及び水、等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

#### [0046]

溶媒を用いるグラフト重合反応は、一般的には、溶媒中にモノマーを添加し、

必要に応じて触媒を添加した後、該溶媒中に開始剤を固定化してなる基板を浸漬 し、所定時間反応させることにより、行われる。

また、無溶媒でのグラフト重合反応は、一般的には、室温下若しくは100℃ までの加熱状態で行なわれる。

## [0047]

[(c) グラフトポリマーに導電性材料を吸着させる工程]

本工程においては、上記で得られたグラフトポリマーに導電性材料を吸着させることで導電性パターンを形成する。

なお、本工程における導電性材料の吸着方法としては、(A)画像様に生成させたグラフトポリマー上に導電性微粒子を吸着させる方法と、(B)画像様に生成させたグラフトポリマー上に導電性ポリマー層を形成する方法と、が挙げられ、用途に応じて適宜選択して用いることができる。

以下、これらの導電性材料の吸着方法について詳細に説明する。

## [0048]

(A) 画像様に生成させたグラフトポリマー上に導電性微粒子を吸着させる方法本発明における導電性材料の吸着方法(A) は、以下に説明する導電性微粒子を、グラフトポリマー中の官能基に、その極性に応じて、イオン的に吸着させる方法である。ここで吸着させた分子は単分子膜に近い状態で強固に固定されるため少量でも充分な導電性を有し、微細な回路にも適用し得るという利点を有する

#### [0049]

#### - 導電性微粒子-

この方法に適用し得る導電性微粒子としては、導電性を有するものであれば特に制限はなく、公知の導電性材料からなる微粒子を任意に選択して用いることができる。具体的には、例えば、導電性樹脂微粒子、導電性若しくは半導体の金属微粒子、金属酸化物微粒子、及び、金属化合物微粒子から選択される少なくとも1種の微粒子を用いることが好ましい。

## [0050]

導電性金属微粒子又は金属酸化物微粒子としては、比抵抗値が1×10<sup>3</sup>Ω・

c m以下の導電性金属化合物粉末であれば幅広く用いることができる。具体的には、例えば、銀(Ag)、金(Au)、二ッケル(Ni)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)、錫(Sn)、鉛(Pb)、亜鉛(Zn)、鉄(Fe)、白金(Pt)、イリジウム(Ir)、オスミウム(Os)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)などの単体、及びその合金の他、酸化錫( $SnO_2$ )、酸化インジウム( $In_2O_3$ )、ITO( $Indium Tin Oxide)、酸化ルテニウム(<math>RuO_2$ )、などを用いることができる。

## [0051]

また、半導体としての特性を有する金属酸化物、金属化合物微粒子を用いてもよい。例えば、 $In_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、ZnO、Cdo、 $TiO_2$ 、 $CdIn_2O_4$ 、 $Cd_2SnO_2$ 、 $Zn_2SnO_4$ 、 $In_2O_3-ZnO$ などの酸化物半導体微粒子、及びこれらに適合する不純物をドーパントさせた材料を用いた微粒子、さらには、MgInO、CaGaOなどのスピネル形化合物微粒子、TiN、ZrN、HfNなどの導電性窒化物微粒子、LaBなどの導電性ホウ化物微粒子などが挙げられる。

上述したような導電性微粒子は、単独で又は2種以上の混合物として用いることができる。

## [0052]

親水性化合物結合タイプの親水性基の極性と導電性微粒子との関係

本発明において生成させるグラフトポリマーが、カルボキシル基、スルホン酸基、若しくはホスホン酸基などの如きアニオン性を有する場合は、パターン部分が選択的に負の電荷を有するようになり、ここに正の電荷を有する(カチオン性の)導電性微粒子を吸着させることで導電性の領域(配線)が形成される。

#### [0053]

このようなカチオン性の導電性微粒子としては、正電荷を有する金属(酸化物)微粒子などが挙げられる。表面に高密度で正荷電を有する微粒子は、例えば、米澤徹らの方法、即ち、T. Yonezawa, Chemistry Letters., 1999 page 1061, T. Yonezawa, Langu

muir 2000, vol16, 5218、及び、米澤徹, Polymer preprints, Japan vol. 49. 2911 (2000) に記載された方法にて作製することができる。米澤らは金属-硫黄結合を利用し、正荷電を有する官能基で高密度に化学修飾された金属粒子表面が形成できることを示している。

## [0054]

一方、生成させたグラフトポリマーが、特開平10-296895号公報に記載のアンモニウム基などの如きカチオン性基を有する場合は、パターン部分が選択的に正の電荷を有するようになり、ここに負の電荷を有する導電性微粒子を吸着させることで導電性の領域(配線)が形成される。負に帯電した金属粒子としてはクエン酸還元で得られた金若しくは銀粒子を挙げることができる。

## [0055]

本発明に用いられる導電性微粒子の粒径は、0.1 nmから1000 nmの範囲であることが好ましく、1 nmから100 nmの範囲であることがさらに好ましい。粒径が0.1 nmよりも小さくなると、微粒子同士の表面が連続的に接触してもたらされる導電性が低下する傾向がある。また、1000 nmよりも大きくなると、親水性表面と粒子との密着性が低下し、導電性領域の強度が劣化する傾向がある。

#### [0056]

上記のごとき微粒子は、グラフトポリマーが有する親水性基に吸着し得る最大量結合されることが耐久性の点で好ましい。また、導電性確保の観点からは、分散液の分散濃度は、0.001~20質量%程度が好ましい。

# [0057]

導電性微粒子を親水性基に吸着させる方法としては、表面上に荷電を有する導電性微粒子を溶解又は分散させた液を、グラフトポリマーを画像様に生成させた基板表面に塗布する方法、及び、これらの溶液又は分散液中に、グラフトポリマーを画像様に生成させた基板を浸漬する方法などが挙げられる。塗布、浸漬のいずれの場合にも、過剰量の導電性微粒子を供給し、親水性基との間に充分なイオン結合による導入がなされるために、溶液又は分散液とパターン形成材料表面と

の接触時間は、10秒から24時間程度であることが好ましく、1分から180 分程度であることがさらに好ましい。

## [0058]

導電性微粒子は1種のみならず、必要に応じて複数種を併用することができる。また、所望の導電性を得るため、予め複数の材料を混合して用いることもできる。

## [0059]

(B) 画像様に生成させたグラフトポリマー上に導電性ポリマー層を形成する方法

本発明における導電性材料の吸着方法(B)は、以下に説明する導電性ポリマーの前駆体である導電性モノマーを、グラフトポリマー中の官能基にイオン的に吸着させ、そのまま重合反応を生起させ、高分子層(導電性ポリマー層)を形成する方法である。このようにして得られた導電性ポリマー層は、強固で耐久性に優れ、モノマーの供給速度などの条件を調整することで非常に薄い膜も形成することができ、さらに薄膜であっても均質で、かつ、膜厚が均一であるという利点を有する。

この方法に適用し得る導電性ポリマーとしては、10-6s・cm-l以上、好ましくは、10-1s・cm-l以上の導電性を有する高分子化合物であれば、いずれのものも使用することができる。具体的には、例えば、置換及び非置換の導電性ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリパラフェニレンにニレン、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリセレノフェン、ポリイソチアナフテン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアセチレン、ポリピリジルビニレン、ポリアジン等が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよく、また、目的に応じて2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、所望の導電性を達成できる範囲であれば、導電性を有しない他のポリマーとの混合物として用いることもできるし、これらのモノマーと導電性を有しない他のモノマーとのコポリマーなども用いることができる。

#### [0060]

上記ような導電性ポリマーを用いて、導電性ポリマー層を形成する方法には特

に制限はないが、均一な薄膜を形成し得るという観点からは、以下に述べるような、導電性を有するモノマーを用いる方法が好ましい。

まず、前記グラフトポリマーが生成された基板を、過硫酸カリウムや、硫酸鉄 (III) などの重合触媒や重合開始能を有する化合物を含有する溶液に浸漬し、この液を撹拌しながら導電性ポリマーを形成し得るモノマー、例えば、3,4ーエチレンジオキシチオフェンなどを徐々に滴下する。このようにすると、グラフトポリマー中の官能基と導電性ポリマーを形成し得るモノマーとが相互作用により強固に吸着すると共に、モノマー同士の重合反応が進行し、基板上のグラフトポリマー上に導電性ポリマーの極めて薄い膜が形成され、これが導電性ポリマー層となる。

## $[0\ 0\ 6\ 1]$

基板表面における重合反応を利用すれば、例えば、PETの如き樹脂などの基板表面に直接導電性ポリマーの薄膜を形成することもできるが、基板との相互作用を形成し得ない導電性ポリマー膜は容易に剥離してしまい、実用上問題のないレベルの膜強度を有する薄膜を形成することはできない。

#### [0062]

本発明においては、導電性モノマー自体がグラフトポリマー中の官能基と静電気的に、或いは、極性的に相互作用を形成することで強固に吸着するため、それらが重合して形成されたポリマー膜は、親水性表面との間に強固な相互作用を形成しているため、薄膜であっても、擦りや引っ掻きに対しても充分な強度を有するものとなる。

さらに、グラフトポリマーと親水性の官能基とが、陽イオンと陰イオンの関係で吸着するような素材を選択することで、親水性の官能基が導電性ポリマーのカウンターアニオンとして吸着することになり、一種のドープ剤として機能するため、導電性パターン材料の導電性を一層向上させることができるという効果を得ることもできる。具体的には、例えば、親水性基としてスチレンスルホン酸を、導電性ポリマーの素材としてチオフェンを選択すると、両者の相互作用により、親水性表面と導電性ポリマー層との界面にはカウンターアニオンとしてスルホン酸基(スルホ基)を有するポリチオフェンが存在し、これが導電性ポリマーのド

ープ剤として機能することになる。

## [0063]

グラフトポリマー上に形成された導電性ポリマー層の膜厚には特に制限はないが、 $0.01\mu m \sim 10\mu m$ の範囲であることが好ましく、 $0.1\mu m \sim 5\mu m$ の範囲であることがより好ましい。導電性ポリマー層の膜厚がこの範囲内であれば、充分な導電性と透明性とを達成することができる。 $0.01\mu m$ 以下であると導電性が不充分となる懸念があるため好ましくない。

## $[0\ 0\ 6\ 4]$

以上述べた本発明の導電性パターン形成方法で得られた導電性パターンは、強度と耐久性に優れ、ナノスケールの導電性領域を容易に形成することができるため、マイクロマシンや超LSIなどの回路形成を含む広い用途が期待される。

さらに、支持体にPETなどの透明フィルムを使用した場合には、パターン形成された透明導電性フィルムとして使用することができる。このような透明導電性フィルムの用途としては、ディスプレイ用透明電極、調光デバイス、太陽電池、タッチパネル、その他の透明導電膜が挙げられるが、CRTやプラズマディスプレイにつける電磁波シールドフィルターとして特に有用である。このような電磁波シールドフィルターは高い導電性と透明性とを必要とするため、導電性材料を格子状に設けることが好ましい。このような格子線幅は、 $20\sim100\,\mu$  m、開口部は $50\sim600\,\mu$  m程度が好ましい。この格子は必ずしも規則正しく、直線で構成されていなくてもよく、曲線状で構成されていてもよい。

本発明においては、このような任意の導電性パターンを容易に形成しうるため 、目的に応じた種々の設定が可能である。

#### [0065]

## [導電性パターン材料]

本発明の導電性パターン材料は、基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成し、該領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成させた後、該グラフトポリマーに微粒子を吸着させてなることを特徴するものであり、上述した導電性パターン形成方法により得ることができる。

#### [0066]

## 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

## [0067]

## 〔実施例1〕

(シリコン基板上への開始剤の固定)

シランカップリング剤: (5-h)クロロシリルペンチル) -2-プロモ-2-メチルプロピオネートは下記文献記載の方法にて合成した (C.J. Hawker et a l.、Macromolecules 1999、32 1424)。

基板として用いたシリコン板はピランハ液( $H_2SO_2: H_2O_2=3:1$ )に終夜浸漬し、イオン交換水で充分洗浄し、水中に保存した。アルゴン気流下、水中から取り出したシリコンウエファーを窒素で表面の水分がなくなるまで乾燥させたのち、アルゴン気流下、シランカップリング剤の1%脱水トルエン溶液に終夜浸漬した。そのあと、シリコン板を取り出し、トルエン、メタノールで洗浄し、表面に開始剤である末端シランカップリング剤を固定化させたシリコン基板を得た。

#### [0068]

(重合開始能を有する領域の形成)

上記の方法により合成した開始剤(末端シランカップリング剤)を固定化させたシランカップリング修飾シリコン基板を石英板に形成されたマスクパターンに密着させ、UV露光機(ウシオ電機社製、UV照射装置、UVL-4001-N、高圧水銀灯)を用いて20分間照射した。その結果、露光領域の開始剤が失活した。

## [0069]

(グラフトポリマーの合成)

上記により得られたパターン露光された表面修飾シリコン基板に、アクリル酸のグラフトポリマーを原子移動ラジカル重合(ATRP重合)により生成させ、アクリル酸のグラフトポリマーパターンを形成した。

#### [0070]

イオン交換水は、Milli-Q Labo (MILLIPORE社製)を用い精製したものを使用した( $18M\Omega$ )。1 リットルのセパラブルフラスコにイオン交換水 5 5. 2 gをいれ、次に水酸化ナトリウム 1 6 g(0. 4 0 m o 1)を加え溶解させた。次に、この溶液に氷浴下、アクリル酸 2 8. 8 g(0. 4 0 m o 1)を徐々に滴下し、pH7に調製した。この溶液にAr気流下、塩化銅(1) 0. 8 9 1 g(9. 0 m m o 1)、2、2' - ビピリジル 3. 1 2 g(2 0 0 m m o 1)を加え、均一となるまで撹拌した。

## [0071]

次に上記の方法で露光したシリコンウエハを溶液に浸し、一晩撹拌した。反応停止後、水で洗浄してポリアクリル酸パターン基板A(親水性パターン基板A)を得た。このパターンの高さをAFM(ナノピクス1000、セイコーインスツルメンツ(株))にて確認したところ、アクリル酸が均一な厚みでグラフト化されたパターンが形成されていることが判明した。

## [0072]

## (導電性粒子分散液の調製)

過塩素酸銀のエタノール溶液(5 mM)50 mlにビス(1,1-トリメチルアンモニウムデカノイルアミノエチル)ジスルフィド3gを加え、激しく撹拌しながら水素化ホウ素ナトリウム溶液(0.4 M)30 mlをゆっくり滴下してイオンを還元し、4級アンモニウムで被覆された銀粒子の分散液を得た。この銀粒子のサイズを電子顕微鏡で測定したところ、平均粒径は5 n mであった。

#### [0073]

#### (導電性粒子の吸着)

次に、上記で得られた正電荷を有するAg粒子分散液中に、上記の方法にて得られた親水性パターン基板Aを浸漬し、その後、流水で表面を充分に洗浄して余分な微粒子分散液を除去し、実施例1の導電性パターン形成材料1を得た。

## [0074]

## <評価>

#### 1. パターンの均一性評価

導電微粒子を吸着させた導電性パターン形成材料1の表面を、AFM(ナノピ

クス1000、セイコーインスツルメンツ(株))で観察した。その結果、親水性アクリル酸グラフト部分のみに、吸着したAg微粒子に起因する均一な厚みのパターンが形成されていることが確認された。

[0075]

## 2. 導電安定性の評価

得られたAg微粒子のパターン部分の表面導電性を、LORESTA-FP(三菱化学(株)製)を用いて四探針法により測定したところ、10Ω/□を示した。このことから、導電性に優れた導電性パターンが形成されていることが判った。

[0076]

## 3. 耐磨耗性の評価

導電微粒子を吸着させた導電性パターン形成材料1の表面を、水で湿らせた布(BEMCOT、旭化成工業社製)を用いて手で往復30回擦った。擦った後に、前記と同様にしてAFM(ナノピクス1000、セイコーインスツルメンツ(株)製)にて、その表面を10万倍で観察したところ、擦り処理を行なう前と同様、露光部領域のみにAg微粒子に起因する緻密なパターン形状が観察された。これにより、表面の緻密なパターン形状が擦りにより損なわれなかったことが確認された。

[0077]

## (実施例2)

実施例1で作製した親水性パターン基板Aを、アントラキノンー2ースルホン酸ナトリウム・一水和物1.23g、5ースルフォサチリチル酸ナトリウム・水和物7.20g、及び、三塩化鉄・6水和物4.38g、を125mlの水に溶解した溶液に浸漬し、撹拌しながらピロール0.75mlと水125mlの溶液を加えた。一時間後、親水性パターン基板Aを取り出し、水洗し、次にアセトンで洗浄することで、親水性パターン基板Aの表面にポリピロール層が形成された実施例2の導電性パターン形成材料2を得た。

[0078]

<評価>

得られた導電性パターン形成材料 2 に対して、実施例 1 と同様の方法により、パターンの均一性、導電安定性、及び耐磨耗性の評価を行った。

## [0079]

パターンの均一性の評価では、導電性ポリマーを吸着させた導電性パターン形成材料1の表面をAFM(ナノピクス1000,セイコーインスツルメンツ(株)製)で観察したところ、親水性アクリル酸グラフト部分のみに吸着したポリピロール層に起因する均一な厚みのパターンが形成されていることが確認された。

導電安定性の評価では、導電性ポリマー層部分の表面導電性は950Ω/□を示し、導電性に優れた導電性パターンが形成されていることが分かった。

耐磨耗性の評価では、擦りの後も露光部領域のみに導電性ポリマーによると考えられる樹脂膜の存在が観察され、剥離なども見られなかったことから、ポリマー層が擦りにより損なわれなかったことが確認された。

## [0800]

以上、本発明の実施例によれば、本発明の方法を用いて形成された導電性パターン材料は、導電性材料として導電性微粒子または導電性ポリマーの何れを用いた場合でも、優れた導電性安定性と、パターン膜厚の均一性、耐磨耗性が得られることが確認された。

#### [0081]

#### 【発明の効果】

本発明によれば、耐久性及び導電安定性に優れ、断線がなく微細で均一な膜厚の配線(回路)を、容易に形成することが可能な導電性パターン形成方法、及び それを用いて作製された導電性パターン材料を提供することができる。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 耐久性及び導電安定性に優れ、断線がなく微細で均一な膜厚の配線(回路)を、容易に形成することが可能な導電性パターン形成方法、及びそれを用いて作製された導電性パターン材料を提供する。

【解決手段】 基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する工程と、該領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成させる工程と、該グラフトポリマーに導電性材料を吸着させる工程と、を有することを特徴とする導電性パターン形成方法、及びそれを用いて作製された導電性パターン材料である。

【選択図】 なし

特願2003-055919

出願人履歴情報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月14日

住所

新規登録 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社